

ТЕРМОДИНАМИКА РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ИОННЫХ ПАР НОВОКАИНАМИДА С БРОМКРЕЗОЛОВЫМ ЗЕЛЁНЫМ В СИСТЕМЕ ВОДА – ХЛОРОФОРМ

Ёршик В.М.

*УО «Витебский государственный ордена Дружбы народов
медицинский университет»*

Экстракция ионных пар широко применяется в судебной химии и фармацевтическом анализе для выделения и количественного определения лекарственных и наркотических веществ. Несмотря на то, что экстракционная фотометрия возникла ещё в 50-е годы прошлого века, до сих пор не существует корректной системы математического моделирования для подбора оптимальных условий проведения анализа.

Основной характеристикой, которая позволяет количественно интерпретировать процесс экстракции, является константа экстракции. Накопление данных по константам экстракции в различных системах необходимо для разработки модели, позволяющей априори подбирать

оптимальные условия при проведении экстракционно-фотометрического анализа.

Целью настоящей работы является определение констант распределения новокаиамида, констант экстракции ионных пар новокаиамида с бромкрезоловым зелёным и термодинамических характеристик распределения.

Определение констант и термодинамики распределения новокаиамида в системе вода-хлороформ.

Рассчитать константу экстракции новокаиамида, путём определения коэффициента распределения при значении pH, соответствующем полному переходу основания в молекулярную форму невозможно. Это связано с выпадением основания в осадок. Поэтому, нами проводилось определение коэффициентов распределения при различных значениях pH.

Так как $P = \frac{[B]}{[B]}; D = \frac{[B]}{[B] + [BH^+]}; K_{ex} = \frac{[H^+][B]}{[BH^+]}$, то после некоторых

преобразований получаем: $D = P \frac{K_{ex}}{K_{ex} - [H^+]}$ или $\frac{1}{D} = \frac{1}{P} + \frac{[H^+]}{PK_{ex}}$. По-

строив зависимость $1/D = f([H^+])$, получим прямую с угловым коэффициентом равным $1/PK_{ex}$. В пенициллиновые флаконы вносили раствор новокаиамида, боратный буфер для создания pH среды 7,5-8,5, натрия хлорид для создания ионной силы 0,1 (при этом учитывался вклад в ионную силу компонентов буферного раствора). Экстракцию проводили равным объёмом хлороформа, предварительно отмытого от этанола. После выдерживания в термостате, фазы разделялись и анализировались. Определение pH водной фазы проводилось потенциометрически. Определение концентрации новокаиамида в водной фазе проводили УФ-спектрофотометрическим методом после прибавления 1М КОН, в органической фазе после реэкстракции 0,0001М раствором хлороводородной кислоты. Результаты представлены в таблице 1.

T	P	Lg P	ΔG	ΔH	ΔS
277	2,19	0,3	-1805	40140	150,9
287	5,10	0,7	-3888		
298	9,19	1,0	-5496		
308	12,67	1,1	-6502		

Как видим, процесс переноса новокаиамида в органическую фазу эндотермичен. Это связано со значительной гидрофильностью молекул. Поэтому требуются значительные затраты энергии на дегидратацию

молекул, которые не компенсируются сольватацией в органической фазе. Поэтому «движущей силой» процесса экстракции является энтропийный фактор ($\Delta S > 0$), т.е. «неупорядоченность» системы возрастает.

Определение констант и термодинамики распределения ионных пар новокаинамида и бромкрезолового зелёного в системе вода-хлороформ.

Константы экстракции определялись по наклону прямых $(D - D') = f[BH^+]$, где D – коэффициент распределения красителя в экстракционной системе, $[BH^+]$ – концентрация ионизированной формы новокаинамида в водной фазе, D' – коэффициент распределения молекулярной формы красителя в отсутствие органического основания. В пенициллиновые флаконы помещали равные количества бромкрезолового зелёного, различные количества новокаинамида. Значение pH равное 3,66 создавали с помощью цитратного буферного раствора. При этом краситель существует на 90% в виде однократно ионизированной формы, а экстракция молекулярных форм красителя минимальна. Ионную силу 0,1 создавали путём внесения натрия хлорида (при этом учитывался вклад в ионную силу компонентов буферного раствора). Экстракцию проводили равным объёмом хлороформа. Коэффициент распределения красителя определяли методом спектрофотометрии в видимой области. Определение остаточной концентрации новокаинамида в водной фазе определяли экстракционно-спектрофотометрическим методом. Параллельно проводили определение коэффициентов распределения красителя без новокаинамида. Результаты представлены в таблице 2.

T	Lg K	ΔG	ΔH	ΔS
293	4,5	-25134	-21151	13,6
303	4,4	-25274		
313	4,2	-25414		
323	4,1	-25540		

В данном случае процесс экстракции ионных пар экзотермичен. Таким образом, термодинамически невыгодный процесс переноса основания новокаинамида компенсируется термодинамически выгодным процессом образования ионного ассоциата из молекулярных форм кислоты и основания в органической фазе, а так же сольватацией образующихся ассоциатов. Увеличение энтропии меньше, чем при экстракции новокаинамида, так как вследствие образования ионных пар и их сольватации упорядоченность системы возрастает.

Таким образом, определены константы распределения новокаи-
намида, константы экстракции ионных пар новокаидамида с бромкре-
золовым зелёным, а так же основные термодинамические характери-
стики экстракции.